UEBER EIN β LACTON

DER

CHINOLINREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. B. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

PAUL LEHNKERING

AUS RUHRORT.

AACHEN, 1888.

DRUCK VON F. N. PALM.

Seinen lieben Eltern

als Zeichen der Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0139

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen.

Es gereicht mir zur Freude, Herrn Professor Dr. Michaelis für das gütige Interesse, welches er dieser Untersuchung entgegengebracht hat, meinen besten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Desgleichen ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdocenten Dr. Einhorn, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, herzlich zu danken für seinen mir mit Rath und That geleisteten Beistand.

Die Untersuchungen *Perkins*[1]) einerseits und *Fittigs*[2]) und seiner Schüler andererseits haben gezeigt, dass aromatische β Halogenpropionsäuren bei der Einwirkung kalter Sodalösung in Halogenmetall, Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen.

Einhorn[3]) und seine Mitarbeiter haben später nachgewiesen, dass die Nitro-Substitutionsproducte dieser Säuren dabei nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen ausnahmslos Zwischenproducte, nämlich nitrirte β Lactone, liefern.

Die Frage, ob die Existenz solcher β Lactone lediglich von dem Eintritt der Nitrogruppe in den aromatischen Kern abhängig ist, oder ob auch andere Substituenten den aus den aromatischen β Halogenpropionsäuren und Soda stets entstehenden β Lactonen die Festigkeit

---

[1]) Ber. XI, 515. Jahresber. 1877, 379.

[2]) Annalen 195, Seite 131.

[3]) Einhorn Ber. XVI, 2208, Prausnitz Ber. XVII, 595. Basler Ber. XVI 3001.

geben, dass die Isolirung der β Lactone möglich ist, ist experimentell noch nicht beantwortet worden.

Es liegen allerdings Versuche darüber vor, dass weder die Einführung von Alkoholradikalen noch der Eintritt von negativen Atomgruppen, wie die Methoxylgruppe, in den Kern der aromatischen β Halogenpropionsäuren die Bildung von β Lactonen begünstigen.

Perkin[1]) hat gezeigt, dass die p. Isopropylphenyl-β-brompropionsäure mit Sodalösung lediglich p. Isopropylphenylaethylen liefert, und es blieb *Einhorn* und *Hess*[2]) vorbehalten zu zeigen, dass erst das o. Nitroderivat dieser Säure mit kalter Sodalösung ein leicht isolirbares nitrirtes β Lacton gibt.

Perkin[3]) hat dargethan, dass die Jodwasserstoff-Additionsproducte sowohl der o. als der p. Methoxyphenylacrylsäure, die o. und p. Methoxyphenyl-β-Jodpropionsäure, mit warmer Sodalösung die entsprechenden methoxylirten Phenylaethylene liefern.

Einhorn und *Grabfield*[4]) machten dann die auffallende Beobachtung, dass die m. Nitro. p. methoxyphenylacrylsäure

---

[1]) Jahresber. 1877, 379.

[2]) Ber. XVII, 2015.

[3]) Ber. 11, 515.

[4]) Annalen 243, 362.

und auch die m. Nitro. p. oxyphenylacrylsäure die Elemente des HBr überhaupt nicht zu fixiren vermögen. Indessen haben mit dieser Untersuchung parallel laufende Beobachtungen *Einhorns* — die demnächst publicirt werden sollen — ergeben, dass sich eine o. Nitro. m. methoxyphenyl-β-brompropionsäure herstellen lässt, und dass diese auch wie zu erwarten war, ein β Lacton zu bilden im Stande ist.

Nach alle dem war die Frage wohl berechtigt, ob lediglich der Stickstoff, wie er sich in der sauren Nitro-Gruppe vorfindet, die Existenz der β Lacton bedingt, oder ob es auch gelingen möchte, β Lactone, welche den Stickstoff in basischer Form enthalten, darzustellen? Zu dem Zwecke wurden mit einigen amidirten Zimmtsäuren Versuche in Angriff genommen, welche jedoch ein sicheres Resultat bisher nicht ergeben haben.

Als unlängst von *von Miller* und *Spady*[1]) sowohl, als von *Einhorn*[2]) die Chinolylacrylsäure entdeckt wurde, ist man der experimentellen Beantwortung der oben aufgeworfenen Frage wieder näher getreten.

Dabei hat sich herausgestellt, dass diese Verbindung, ähnlich wie die ungesättigten Säuren der aromatischen Reihe Bromwasserstoffsäure addirt, und dass das brom-

---

[1]) Ber. XVIII, 3402.

[2]) Ber. XVIII, 3465.

wasserstoffsaure Salz der Chinolyl-β-brompropionsäure sich genau so verhält, wie die nitrirten aromatischen β Brompropionsäuren, und zumal bei der Einwirkung von kalter Sodalösung ein β Lacton liefert, welches sich von den bisher bekannten β Lactonen durch seine basische Natur unterscheidet.

In Folgendem sollen die Resultate der Untersuchungen über dieses β Lacton und die damit zusammenhängenden Körper mitgetheilt werden.

Experimenteller Theil.

Die Chinolylacrylsäure lässt sich nach den bisher vorliegenden Erfahrungen aus dem Condensationsproduct von Chinaldin mit Chloral, dem Py-1-ω-Trichlor-α-oxypropyl Chinolin $C_9 H_6 N - CH_2 - CHOH - CCl_3$ durch Zersetzung mittelst alkalischer Flüssigkeiten nach zwei verschiedenen Methoden erhalten.

Einhorn wandte zu dem Zwecke verdünnte alkoholische Natronlauge an und erhielt als Hauptprodukt der Zersetzung allerdings das Natriumsalz der Py-1-Chinolyl-α-oxypropionsäure, daneben aber in geringerer Menge eine Lösung des Natriumsalzes der Py-1-Chinolylacrylsäure, woraus sich die freie Säure mit Salzsäure abscheiden liess.

Diese Verbindung entsteht in weit besserer Ausbeute, wenn man das Verfahren von *von Miller* und *Spady* anwendet, nach welchem 40 Theile Condensationsproduct mit 60 Theilen wasserfreiem kohlensaurem Kali und 600 Theilen Wasser unter Rückfluss 3—4 Stunden in einem geräumigen Kolben gekocht werden.

Aber auch diese Methode verläuft keineswegs so quantitativ, dass sie sich zur Herstellung grösserer Mengen von Chinolylacrylsäure, die zu dieser Untersuchung nothwendig waren, eignet. Es musste deshalb zunächst ein neues Verfahren zur Darstellung der Säure ausfindig gemacht werden, welches bezüglich der Ausbeute weniger zu wünschen übrig liess.

Anfangs glaubte man dieses Ziel am leichtesten zu erreichen, wenn man das Py-1-ω-Trichlor-α-oxypropylchinolin vor dem Behandeln mit Alkalien durch Abspaltung von Wasser in eine ungesättigte Verbindung überführen würde, aber dieser Weg hat den gewünschten Erfolg nicht gehabt.

Indessen zeigte es sich aber bald, dass es nur auf die Reactionsbedingungen ankommt, um auch aus dem wasserhaltigen Condensationsprodukte beinahe die von der Theorie verlangte Menge roher Chinolylacrylsäure herzustellen.

Zu dem Zwecke wurden 50 gr möglichst reinen Condensationsprodukts in einen 5—6 Liter fassenden Kolben gebracht, 250 gr einer 20%igen alkoholischen Kalilauge hinzugegeben, und dann 3—4 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit eine heftige Reaction eintritt, und man den Kolben sofort von dem Wasserbade

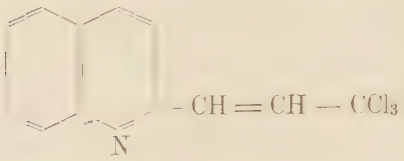
entfernt, aber die Flüssigkeit durch Schwenken möglichst mit dem Condensationsprodukt in Berührung bringt.

Der Kolbeninhalt erhitzt sich dabei stark, der Alkohol geräth in heftiges Sieden, und nach ungefähr 5 Minuten ist die Reaction beendet. Es befindet sich nun das Kaliumsalz der Chinolylacrylsäure in der Lösung. Entfernt man durch Abdestilliren den Alkohol, so lässt sich aus der concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes die freie Chinolylacrylsäure durch Salzsäure so vollständig abscheiden, dass aus dem amoniakalisch gemachten Filtrat mit Chlorbaryum kein Barytsalz mehr gefällt werden kann.

Die abfiltrirte und getrocknete Py-1-Chinolylacrylsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte sie den von *von Miller* und *Spady* angegebenen Zersetzungspunkt 190°—195°.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass man statt alkoholischer Kalilauge auch concentrirte alkoholische Natronlauge zur Darstellung der Py-1-Chinolylacrylsäure verwenden kann.

Py-1-ω-Trichlorpropenylchinolin.



Zur Abspaltung von Wasser aus dem Py-1-ω-Trichlor-α-oxypropylchinolin hat sich nach vielfachen vergeblichen Bemühungen die Anwendung von Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Chloroform als zweckdienlich erwiesen. Werden ungefähr 10 gr reines Py-1-ω-Trichlor-α-oxypropylchinolin mit 50 gr trockenen Chloroforms übergossen, und nun nach und nach in das mit einem Rückflusskühler versehene Gefäss Phosphorpentachlorid gegeben, so tritt zunächst eine heftige Reaction ein, die aber bald nachlässt und dann durch Erhitzen des Kolbeninhalts über freier Flamme während des Verlaufs der Einwirkung unterstützt werden muss.

Das Condensationsprodukt löst sich sehr bald auf, man fährt jedoch mit der Zugabe von überschüssigem Phosphorpentachlorid so lange fort, bis selbst längeres Erhitzen eine weitere Auflösung des Chlorids nicht mehr zu bewirken vermag. Das Reactionsprodukt wird nun in eine Schaale gebracht, das Chloroform auf dem Wasserbade zum Theil verjagt, und der überschüssige Chlorphosphor dann durch Zugabe von Wasser zersetzt.

Nachdem die dabei auftretende heftige Reaction vorüber ist, scheidet sich ein helles Oel ab, welches, zumal wenn man das Wasser häufig erneuert, nach längerem Reiben mit dem Glasstabe zu einem festen Körper erstarrt, der mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, und auf einer porösen Platte getrocknet, sich leicht aus Essigaether umkrystallisiren lässt.

Dabei ist einige Vorsicht unerlässlich, besonders hat man darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nicht länger erhitzt wird, als bis sie anfängt, sich schwach gelb zu färben. Auch empfiehlt es sich, die Krystallisation aus nicht allzu concentrirter Lösung vorzunehmen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhält man die Verbindung dann in weissen prismatischen Blättchen vom Schmelzpunkt 145°. Der gereinigte Körper wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht verändert, man kann ihn sowohl aus Holzgeist als auch aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und ihn sogar mit Wasser erwärmen, ohne dass er sich verändert, wobei das Rohprodukt regelmässig vollständig verharzt.

Zur Analyse wurde die Verbindung 2 Stunden lang auf 50° erwärmt, um die letzten Spuren von Essigaether zu entfernen, man erhält dann Werthe, welche für das Py-1-ω-Trichlorpropenylchinolin stimmen.

Bei der Cl Bestimmung ergaben 0,1608 gr Substanz 0,2519 gr AgCl. und 0,1634 gr Substanz 0,2549 gr AgCl.

Bei der Elementar-Analyse lieferten 0,2163 gr Substanz 0,4212 gr CO_2 und 0,0639 gr H_2O; und 0,1388 gr Substanz ergaben 0,2704 gr CO_2 und 0,0423 gr H_2O. 0,2603 gr Substanz lieferten 11,4 ccm N bei 14° und 732 mm Druck.

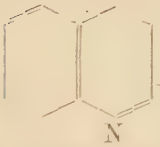
$C_{12}\,H_8\,NCl_3$

	Verlangt	Gefunden		
		I	II	
C	52,84	53,10	53,13	p. ct
H	2,93	3,28	3,38	„
Cl	39,08	38,75	38,59	„
N	5,13		4,96	„

Alle Versuche, welche angestellt wurden, um das Py-1-ω-Trichlorpropenylchinolin durch die Einwirkung von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in die Chinolylacrylsäure überzuführen, misslangen. Als die Verbindung nach der von *von Miller* und *Spady*[1]) für das wasserhaltige Condensationsprodukt ausgearbeiteten Methode mit kohlensaurem Kali erhitzt wurde, trat eine vollständige Verharzung ein, während weder absolut alkoholische noch spirituose Kalilauge die Verbindung zu entchloren vermochten, sie vielmehr vollständig intact liessen.

[1]) Ber. d. D. ch. Ges.

Bromwasserstoffsaures Salz der Py-1-Chinolyl-β-brompropionsäure.



Als ungesättigte Säure der Chinolinreihe addirt die Chinolylacrylsäure nicht wie die ungesättigten aromatischen Säuren nur ein Molekül, sondern zwei Moleküle Bromwasserstoff, und es bildet sich das bromwasserstoffsaure Salz der Chinolyl-β-brompropionsäure.

Als eine geeignete Methode zur Herstellung dieser Verbindung hat sich die folgende erwiesen:

10 gr trockne und gepulverte Chinolylacrylsäure werden mit der dreifachen Menge einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in ein Rohr eingeschlossen, und dann im siedenden Wasserbade erhitzt. Ein Theil des Pulvers lösst sich dabei schon nach einigen Minuten auf. Um aber die Hauptmenge in Lösung zu bringen, ist häufiges Schütteln des Rohres nothwendig, wodurch das Säurepulver möglichst vollständig mit der Flüssigkeit in Berührung kommt.

Nach Verlauf von 20 Minuten pflegt die Lösung eine so vollständige zu sein, dass nur noch einige Körnchen der Chinolylacrylsäure unangegriffen sind. Es ist

nicht rathsam, die geringen Mengen unangegriffener Substanz etwa durch weiteres Erhitzen noch in Lösung zu bringen, da sich dabei der Röhreninhalt zu färben beginnt, und sich harzige Produkte bilden.

Sofort nach dem Erkalten öffnet man das Rohr und filtrirt den gelb gefärbten Inhalt durch Glaswolle in eine flache Schaale. Mit dieser Operation darf man deshalb nicht zögern, weil sonst ein Theil der gebromten Säure schon im Rohr auskrystallisirt, und dann schwierig von den ungelösten Resten der Chinolylacrylsäure zu trennen ist.

Nach 24stündigem Stehen scheidet sich in der Regel die ganze Menge des Bromwasserstoff-Additionsproduktes in Gestalt eines Krystallkuchens am Boden der Schaale ab.

Geht die Verdunstung des Lösungsmittels in Folge Anwendung zu grosser Krystallisirgefässe zu schnell vor sich, so fällt das Additionsprodukt nicht selten als amorphes Pulver aus.

Zur Reinigung trocknet man das Rohprodukt, welches sich annähernd in der von der Theorie verlangten Menge auf diese Weise gewinnen lässt, auf porösen Thonplatten, und krystallisirt es aus der erwähnten Bromwasserstoff-Lösung im geschlossenen Rohr wiederholt bei Wasserbad-Temperatur um, und erhält es dann in schwach gelb gefärbten harten, derben Krystallen, die unter Zersetzung,

aber nicht bei constanter Temperatur schmelzen.

0,4824 gr Substanz lieferten bei der Br Bestimmung 0,4981 gr AgBr. 0 ,2522 gr Substanz gaben bei der Elementar-Analyse 0,3659 gr CO_2 und 0,0738 gr H_2O.

0,4194 gr Substanz lieferten bei der N Bestimmung 13,5 cc N bei 741 mm Druck und 14,5°.

$C_{12}\ H_{11}\ NO_2\ Br_2$

Verlangt	Gefunden
C 39,94	39,56 — p. ct
H 3,05	3,25 — „ „
N 3,88	— 3,68 „ „
Br 44,24	— 43,81 „ „

Es sei noch erwähnt, dass die Chinolylacrylsäure auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Additionsproduct übergehen kann, wenn man sie mehrere Wochen lang mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zusammen stehen lässt, und während dieser Zeit den Inhalt des geschlossenen Gefässes ab und zu umschüttelt.

Auch an die Salze der Chinolylacrylsäure lässt sich Bromwasserstoffsäure addiren, wie expresse Versuche mit dem salzsauren Salz erwiesen haben.

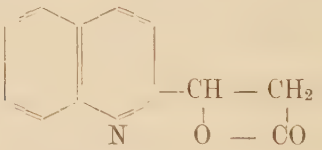
Dass sich das eine Bromatom im bromwasserstoffsauren Salz der Py-1-Chinolyl-β-brompropionsäure an das β Kohlenstoffatom angelagert hat, geht aus dem chemischen Verhalten dieser Verbindung zur Evidenz hervor.

Gegen kohlensaure Alkalien verhält sie sich bei niederer Temperatur anders als bei Siedehitze, und liefert neben Chinolyl-β-milchsäure im erstern Falle das Lacton der Py-1-Chinolyl-β-milchsäure, im andern Falle aber das Py-1-Chinolylaethylen.

Aetzende Alkalien regeneriren aus dem Additionsproduct das Ausgangsmaterial.

Mit Ammoniak gibt es analog den bisher studirten aromatischen β Brompropionsäuren das Amid der Chinolylmilchsäure.

Lacton der Py-1-Chinolyl-β-oxypropionsäure.



Die Darstellung dieser Verbindung erfordert einige Vorsicht, sie bietet jedoch nicht die geringsten Schwierigkeiten, wenn man in der Weise operirt, dass das fein gepulverte bromwasserstoffsaure Salz der Chinolylbrompropionsäure in Wasser suspendirt, und tropfenweise mit kalter Sodalösung versetzt wird, bei welcher Operation man darauf zu achten hat, dass stets Additionsproduct im Ueberschuss vorhanden ist, und wobei natürlich Kohlensäure-Entwicklung stattfindet.

Nach Zugabe einer gewissen Menge von kohlensaurem Natron verliert das Bromwasserstoffadditionsproduct allmählich seine krystallinische Structur, und verwandelt sich in eine zähe Masse, die man zweckmässig abfiltrirt, und gesondert mit Soda weiter behandelt, da sie ein weniger reines Lacton liefert. Die so hergestellte klare Lösung des Natronsalzes der Chinolylbrompropionsäure, die kein überschüssiges kohlensaures Natron, welches bei der weitern Verarbeitung hinderlich wäre, enthalten darf, trübt sich bei warmer Zimmertemperatur allmählich von selbst, und lässt nach und nach das Lacton ausfallen. Es hat sich jedoch als zweckdienlich erwiesen, das Eintreten der Trübung durch Erwärmen der Flüssigkeit in einem 45°—50° warmen Wasserbade zu beschleunigen, und die letztere dann sofort vom Wasserbade zu entfernen. Von diesem Moment an findet nämlich die Ausscheidung des Lactons ohne weitere Zufuhr von Wärme statt, dieselbe wäre sogar hinderlich.

Nach kurzer Zeit ist die vollständige Abscheidung desselben in Form eines voluminösen Niederschlages, der aus glänzenden weissen nadelförmigen Krystallen besteht, beendet. Es sei noch ganz besonders darauf hingewiesen, dass nur bei Anwendung reinen Additionsproductes die Reaction, so wie sie beschrieben wurde, verläuft. Unreines Ausgangs-Material liefert unter allen Umständen ein verschmiertes, öliges Reactionsproduct, dessen Reinigung nicht gelingt.

Zur Reindarstellung trocknet man das abfiltrirte und mit Wasser ausgewaschene Lacton, löst es bei etwa 50° in möglichst wenig absolutem Alkohol, und bewirkt durch Zusatz von soviel Wasser, dass die Flüssigkeit sich eben zu trüben beginnt, die Ausscheidung, die in der Regel nach wenigen Stunden beendet ist.

Wiederholt auf diese Weise umkrystallisirt, schmilzt das Lacton glatt bei 83°, erst bei 100° zersetzt es sich.

Bei der Elementar-Analyse lieferten

0.1395 gr Substanz 0.3690 gr CO_2 und 0.0582 gr H_2O,
0.1390 gr Substanz 0.3675 gr CO_2 und 0.0588 gr H_2O.

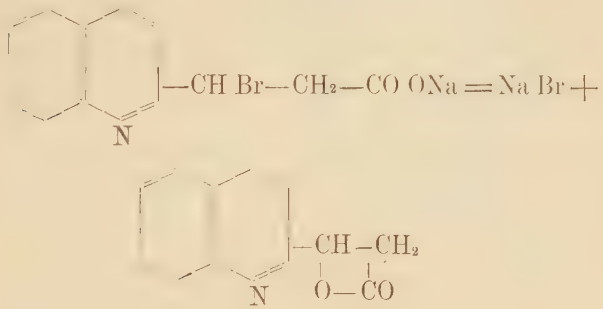
Bei der N Bestimmung ergaben 0.1909 gr Substanz 11.2 cc N bei 18° und 766 mm Druck. 0.1939 gr Substanz 11.6 cc N 16° und 747 mm Druck.

$C_{12}H_9NO_2$

	Verlangt	Gefunden			
		I	II		
C	72,36	72,14	72,19	—	p. ct
H	4,52	4,63	4,70	—	„ „
N	7,03	—	—	6,83 6,85	„ „

Ausser in absolutem Alkohol ist das Lacton auch noch in Benzol und Aether leicht löslich, aber diese Lösungsmittel eignen sich zum Umkrystallisiren nicht. In Ligroin ist die Verbindung unlöslich.

Die Bildung des Lactons aus dem Natronsalz der Chinolylbrompropionsäure erfolgt unter Abspaltung von Bromnatrium gemäss folgender Gleichung:



Das Lacton ist nicht das einzige Product, welches sich bei der Zersetzung der Chinolylbrompropionsäure mit kalter oder lauwarmer Sodalösung bildet, es entsteht vielmehr auch das Natrium-Salz der Chinolyl-β-milchsäure, dessen Isolirung als salzsaures Salz später besprochen werden soll.

Das Lacton der Chinolyl-β-milchsäure ist der erste Repräsentant dieser Körperklasse, der basische Eigenschaften besitzt, und mit Säuren gut characterisirte Salze giebt.

Pikrat.

Fügt man zur concentrirten alkoholischen Lösung des Lactons eine concentrirte alkoholische Lösung von Pikrinsäure, so fällt das Pikrat des Lactons als gelber

Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol in goldgelben Blättchen erhalten wird.

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab folgende Zahlen: 0,1512 gr Substanz lieferten 18,5 ccm N bei 28° und 751 mm Druck.

$C_{18}\ H_{12}\ N_4\ O_9$

Verlangt	Gefunden
N 13,084	13,186 p. ct

Das salzsaure Salz des Lactons

wird durch Eindampfen des Lactons mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren des festen Rückstandes aus absolutem Alkohol in weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138° erhalten.

Bei der Cl Bestimmung lieferten 0,1576 gr Substanz 0,0973 gr Ag Cl.

$C_{12}\ H_{10}\ NO_2\ Cl$

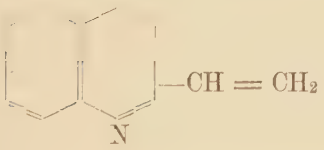
Verlangt	Gefunden
Cl 15,07	15,27 p. ct

In verdünnter $H_2\ SO_4$ ist das Lacton leicht löslich, jedoch erst nach Monate langem Stehen schied sich das Sulfat aus der Lösung in durchsichtigen grossen Krystallen ab.

Von den sonstigen Eigenschaften des Lactons der Chinolyl-β-milchsäure ist noch hervorzuheben, dass es wie alle β Lactone bei der Einwirkung aetzender Alkalien verändert wird, und unter Aufnahme von Wasser in die Alkalisalze der Chinolyl-β-milchsäure übergeht. Zu diesem Zwecke wurde das Lacton in möglichst concentrirter Natron- oder Kali-Lauge gelöst, es schied sich dann nach einigen Tagen das Alkali-Salz der Chinolylmilchsäure ab.

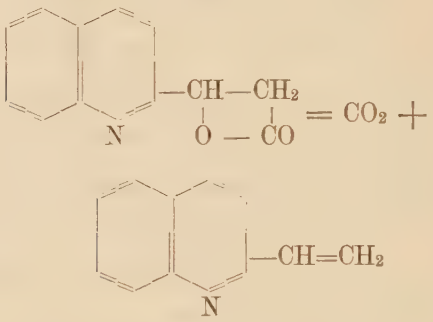
Mit NH_3 bildet des Lacton leicht das Py-1-Chinolyl-β-lactamid, wenn man es aus einer Lösung in alkoholischem Ammoniak auskrystallisiren lässt.

Py-1-Chinolylaethylen.



Während beim Behandeln des bromwasserstoffsauren Salzes der Chinolylbrompropionsäure mit kohlensauren Alkalien bei gemässigter Temperatur die Zersetzung der Seitenkette so vor sich geht, dass neben der Milchsäure ein β Lacton gebildet wird, schreitet sie in der Wärme weiter

fort, und es entsteht neben noch reichlicheren Mengen Milchsäure aus dem offenbar intermediär gebildeten Lacton das Py-1-Chinolylaethylen, gemäss folgender Gleichung:



Zur Darstellung dieser Base trägt man in die siedende concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali das möglichst fein gepulverte bromwasserstoffsaure Salz der Chinolylbrompropionsäure ein, und destillirt das gebildete Chinolylaethylen sofort mit Wasserdämpfen über.

Im Destillir-Kolben bleiben dabei neben der Lösung des Kalium-Salzes der Chinolylmilchsäure beträchtliche Mengen nicht flüchtiger verharzter und öliger Zersetzungsproducte zurück.

Zur Isolirung wurde das Chinolylaethylen, welches in Form von Oeltröpfchen in dem Wasser in der Vorlage suspendirt ist, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Stangenkali getrocknet und dann das Lösungsmittel verdunstet. Dabei bleibt das Chinolylaethylen als

schwach gelb gefärbtes Oel, welches selbst in der Kälte nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, zurück.

Leider sind die Ausbeuten dieser Base so geringe, dass eine für die Elementar-Analyse ausreichende Menge nicht beschafft werden konnte. Das Studium ihres Platin- und Gold-Doppelsalzes lässt es indessen unzweifelhaft erscheinen, dass die vorliegende Verbindung in der That das Chinolylaethylen ist.

Die freie Base scheint in geringer Menge in Wasser löslich zu sein, jedenfalls trübte sich das Wasser, welches damit in Berührung war, auf Zusatz von Alkalilauge.

Wenn man das Chinolylaethylen enthaltende wässrige Destillat mit verdünnter HCl auf dem Wasserbade eindampft und dann Platinchlorid zugibt, so fällt ein Platindoppelsalz aus, welches beim Umkrystallisiren aus HCl haltigem Wasser in orangefarbigen Nadeln vom Schmelzpunkte 186°—187° erhalten wird.

Das lufttrockne Salz wurde bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. 0,2085 gr Substanz verloren dabei 0,0185 gr Wasser.

$C_{22}\ H_{20}\ N_2\ Pt\ Cl_6 + 4\ H_2O$

Verlangt	Gefunden
H_2O 9,09	8,87 p. ct

Das Platindoppelsalz des Chinolylaethylens krystallisirt also mit 4 Molekülen Wasser.

Die Elementar-Analyse des entwässerten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,1802 gr Substanz lieferten 0,2417 gr CO_2 und 0,0526 gr H_2O.

$C_{22}\ H_{20}\ N_2\ Pt\ Cl_6$

Verlangt	Gefunden
C 36,70	36,58 p. ct
H 2,78	3,24 „ „

Bei einer Platinbestimmung, welche mit dem wasserfreien Salz ausgeführt wurde, lieferten 0,2929 gr Substanz 0,0787 gr Pt.

$C_{22}\ H_{20}\ N_2\ Pt\ Cl_6$

Verlangt	Gefunden
Pt 27,01	26,86 p. ct.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Chinolylaethylens mit Goldchlorid, so fällt ein schwer lösliches Gold-Doppelsalz aus, welches sich aus Salzsäure haltigem Wasser umkrystallisiren lässt, und dabei in langen gelbrothen Nadeln erhalten wird, die kein Krystallwasser enthalten, und unter Zersetzung erst bei 158°—159° schmelzen, aber schon vorher zu erweichen beginnen.

Bei der Gold-Bestimmung ergaben 0,2173 gr Substanz 0,0857 gr Gold.

$C_{11}\ H_{10}\ NCl_4\ Au$

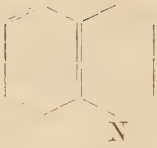
Verlangt	Gefunden
Au 39,70	39,43 p. ct.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass zahlreiche Versuche angestellt wurden, um das Chinolylaethylen aus dem β Lacton durch Abspalten von CO_2 zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde letzteres nicht nur für sich, sondern auch mit oder ohne Anwendung von Druck mit Wasser, sowie mit einer Reihe von Lösungsmitteln erhitzt. Alle diese Versuche verliefen jedoch resultatlos. Nur als das Lacton mit Eisessig im Druckrohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt wurde, konnte man aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf eine verschwindend kleine Menge eines Oels abtreiben, welches ein Platin-Doppelsalz vom Schmelzpunkte des salzsauren Chinolylaethylen-Platinchlorids gab, wodurch der Beweis erbracht zu sein scheint, dass bei dieser Reaction wirklich Chinolylaethylen gebildet wird.

Auch aus der Py-1-Chinolylacrylsäure wollte es nicht gelingen, durch Abspaltung von Kohlensäure Chinolylaethylen zu erhalten. Es wurde zu diesem Zwecke die freie Säure nicht nur mit Wasser unter Druck erhitzt, sondern auch der trockenen Destillation unterworfen Aber weder hierbei noch bei der trockenen Destillation ihrer Calcium-, Baryt-, Silber- und Blei-Salze konnten Spuren von Chinolylaethylen nachgewiesen werden, wohl aber gelang es, in den öligen Destillaten durch das Platin Doppelsalz Chinaldin aufzufinden.

Py-1-Chinolyl-β-lactamid.



Löst man das bromwasserstoffsaure Salz der Chinolylbrompropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssigem Ammoniak auf, so scheiden sich schon nach einigen Stunden reichliche Mengen strahlenförmig gruppirter weisser Krystalle des Lactamids ab. Nach etwa 24 Stunden ist die Reaction beendet. Man filtrirt die neue Verbindung dann ab, und wäscht mit Wasser aus, um das anhängende Bromammonium zu entfernen. Nach dem Trocknen lässt sie sich unter Anwendung von Thierkohle aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, und wird dann in glänzenden weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 151°—152° erhalten.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Werthe:

0,1835 gr Substanz lieferten 0,4469 gr CO_2 und 0,093 gr H_2O; 0,1766 gr Substanz gaben 0,4320 gr CO_2 und 0,0912 gr H_2O.

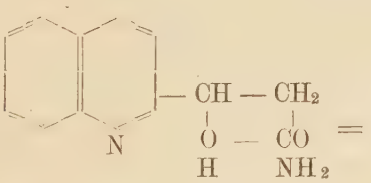
Bei einer Stickstoff-Bestimmung gaben 0,1884 gr Substanz 21,1cc N bei 747 mm Druck und 16°.

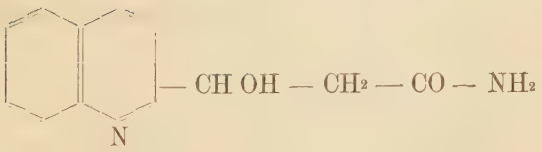
$C_{12}\ H_{12}\ O_2\ N_2$

Verlangt	Gefunden		
	I.	II.	
C 66,66	66,42	66,71 —	p. ct.
H 5,55	5,63	5,73 —	„ „
N 12,96		12,83	„ „

Man kann das Amid der Chinolyl-β-Milchsäure, wie schon erwähnt, auch durch Auflösen des Lactons in alkoholischem Ammoniak erhalten, doch ist diese Methode nicht empfehlenswerth, weil die Ausbeuten an Lacton viel zu wünschen übrig lassen, während die Bildung des Lactamids aus dem bromwasserstoffsauren Salz der Chinolyl-β-brompropionsäure quantitativ verläuft.

Immerhin ist die Bildung des Amids aus dem Lacton von theoretischem Interesse, indem dadurch wahrscheinlich gemacht wird, dass auch der Lactamidbildung aus der Chinolyl-β-brompropionsäure die intermediäre Bildung des Lactons vorausgeht, welches sich mit Ammoniak folgender Gleichung gemäss, in das Chinolyl β Lactamid umwandelt:





Py-1-Chinolyl-β-oxypropionsäure.

$$-CH\,OH-CH_2-CO\,OH$$

Wie die meisten Lactamide lässt sich auch das Amid der Chinolyl-β-oxypropionsäure durch Kochen mit der zur Lösung hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure leicht verseifen, und geht dabei in das salzsaure Salz der Chinolyl-β-milchsäure über. Zur Isolirung wird die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Hierbei zersetzt sich allerdings unter Rothfärbung ein Theil des Salzes. Löst man aber den Rückstand in heissem Wasser auf und kocht mit Tierkohle, so scheidet sich aus der filtrirten farblosen Flüssigkeit im Exsiccator über Schwefelsäure das salzsaure Salz der Chinolyl-β-milchsäure in derben weissen Prismen ab, die bei 187°—188° schmelzen. Bei der Cl Bestimmung des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,2130 gr Substanz 0,11785 gr Ag Cl. 0,1960 gr Substanz lieferten 0,10885 gr Ag Cl.

$C_{12}\,H_{12}\,O_3N\,Cl$

Verlangt	Gefunden	
	I	II
Cl 14,003	13,72	13,77 p. ct.

Gibt man Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, so fällt ein Platin-Doppelsalz aus, welches aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in schönen, derben gelbrothen Prismen erhalten wurde, und bei 218° unter Zersetzung schmilzt. Bei der Platin-Bestimmung wurden Werthe erhalten, welche für das Platin-Doppelsalz der salzsauren Chinolyl-β-Milchsäure stimmen. Es lieferten 0,1809 gr Substanz 0,0422 gr Pt.

$C_{24} H_{24} O_6 N_2 Pt Cl_6$

Verlangt	Gefunden
Pt 23,25	23,32 p. ct.

Wie schon bei der Besprechung des Lactons und des Chinolyl-Aethylens hervorgehoben wurde, findet sich in den alkalischen Filtraten, aus denen diese Substanzen sich ausgeschieden hatten, reichliche Mengen von Chinolyl-β-Milchsäure vor, die man durch Eindampfen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des festen Rückstandes aus Wasser als salzsaures Salz isoliren kann.

Das Natriumsalz

der Chinolyl-β-milchsäure stellt man zweckmässig aus dem gereinigten salzsauren Salz dar, indem man dessen wässrige Lösung mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alka-

lischen Reaction versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, und aus dem festen Rückstand durch Kochen mit absolutem Alkohol das Natronsalz extrahirt.

Beim Verdunsten des Alkohols erstarrt das Salz bei einer gewissen Concentration zunächt gelatinös, später geht es jedoch in ein feines weisses Pulver über. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde das Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, und dann eine Natrium-Bestimmung ausgeführt.

0,2956 gr Substanz lieferten 0,0920 gr Na_2SO_4

$C_{12}H_{10}NaNO_3$

Verlangt	Gefunden
Na 9,62	10,08 p. ct

Silber-Salz.

Versetzt man die wässrige Lösung des Natrium-Salzes der Chinolyl-β-milchsäure mit salpetersaurem Silber, so fällt ihr Silber-Salz als weisser voluminöser Niederschlag aus, der sich beim Kochen unter Rothfärbung theilweise zersetzt. Das Material zur Silber-Bestimmung wurde in Folge dessen aus analysenreinem Natronsalz hergestellt und durch häufiges Auswaschen mit Wasser von etwa anhängendem Silbernitrat befreit.

Bei der Silber-Bestimmung ergaben 0,1812 gr Substanz 0,0607 gr Ag.

$C_{12}\ H_{10}\ Ag\ NO_3$	
Verlangt	Gefunden
Ag 33,25	33,49 p. ct

Chinolyl-β-milchsäure.

Das Silbersalz eignet sich zur Darstellung der freien Chinolyl-β-milchsäure; man hat dasselbe nur in Wasser zu suspendiren, in die erwärmte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis alles Silber in Schwefelsilber übergeführt ist, letzteres abzufiltriren, und das Filtrat auf dem Wasserbade einzudunsten. Es hinterbleibt dann eine zähflüssige, gelbe Masse, aus der sich in der Kälte sowohl, als beim längern Verweilen im Vacuum, die freie Chinolyl-β-milchsäure in Krystallen abscheidet. Zur Reinigung übergiesst man die Säure mit heissem Chloroform, worin sie unlöslich ist, und setzt dann tropfenweise nur soviel Methylalkohol zu, dass sie eben in Lösung geht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sie sich dann in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 176° aus. Die Säure lässt sich auch aus Essigaether umkrystallisiren.

Bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet ergab sie bei der Elementar-Analyse folgende Werthe:

0,1749 gr Substanz lieferten 0,4230 gr CO_2 und 0,0855 gr H_2O.

$C_{12}\ H_{11}\ NO_3$

Verlangt	Gefunden
C 66,35	65,96 p. ct
H 5,06	5,43 „

Die Py-1-Chinolyl-3-milchsäure ist in Holzgeit, Alkohol und Essigaether leicht löslich, unlöslich hingegen in Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Der Methylester der Chinolyl-3-milchsäure

lässt sich direct aus dem salzsauren Salz der Säure herstellen, wenn man in die methylalkoholische Lösung bei Wasserbadtemperatur 6—8 Stunden lang trockne Salzsäure einleitet. Zur Isolirung des Esters verdunstet man den überschüssigen Methylalkohol auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, und fällt den Ester nun mit kohlensaurem Natron aus.

Er scheidet sich als Oel ab und wird mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinter-

bleibt er als syrupöse Masse, die in einer Kältemischung zur Krystallisation gebracht werden kann.

Zur Reinigung wird der Chinolyl-β-milchsäuremethylester in Benzol aufgelöst, und die Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt; nach längerm Stehen scheidet er sich dann in grossen durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkte 62° ab. Im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, lieferte die Verbindung bei der Elementar-Analyse folgende Werthe:

0,1941 gr Substanz gaben 0,4790 gr CO_2 und 0,1021 gr H_2O.

$C_{13}\ H_{14}\ NO_3$

Verlangt	Gefunden
C 67,53	67,30 p. ct
H 5,62	5,84 „

Der Ester ist in Aether sowohl als in Essigaether, Benzol und Alkohol löslich, hingegen unlöslich in Ligroin.

Die Untersuchungen *Einhorns*[1]) haben ergeben, dass das Cocaïn wahrscheinlich der Abkömmling einer Pyridyl-β-milchsäure ist, nämlich die Benzoylverbindung eines am Stickstoff methylirten tetrahydrirten Pyridylmilchsäuremethylesters.

---

[1]) Ber. XX Heft 6.

In Rücksicht darauf erscheint es nicht ohne Interesse, die Chinolyl-β-milchsäure noch etwas eingehender zu studiren und auch die physiologischen Wirkungen ihrer Derivate zu ermitteln, Versuche, welche vorbehalten bleiben sollen.